

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑨ EP 0811 584 B 1

⑩ DE 697 03 675 T 2

⑨ Int. Cl.⁷:
C 04 B 24/42

D7

- ⑪ Deutsches Aktenzeichen: 697 03 675.8
⑫ Europäisches Aktenzeichen: 97 303 711.2
⑬ Europäischer Anmeldetag: 30. 5. 1997
⑭ Erstveröffentlichung durch das EPA: 10. 12. 1997
⑮ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 13. 12. 2000
⑯ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 17. 5. 2001

DE 697 03 675 T 2

- ⑰ Unionspriorität:
9611776 06. 06. 1996 GB
- ⑱ Patentinhaber:
Dow Corning Ltd., South Glamorgan, Wales, GB
- ⑲ Vertreter:
Spott & Weinmiller, 80336 München
- ⑳ Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

- ㉑ Erfinder:
Butler, Derik William, Barry, Wales CF62 8NB, GB;
Thomas, David Randall, Barry, Wales CF62 7NH, GB

㉒ Zementhaltiges Material

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 697 03 675 T 2

Die vorliegende Erfindung betrifft Zementmaterialien mit hydrophobem Charakter. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von hydrophoben Zementmaterialien.

Es war seit langem wünschenswert, sicherzustellen, daß Zementmaterialien, beispielsweise solche, die auf ein Substrat, beispielsweise eine Außenwand, appliziert wurden, mindestens in einem gewissen Ausmaß hydrophob sind. Eine Reihe von Lösungen wurde in der Vergangenheit vorgeschlagen. Hierzu gehören die Nachbehandlung des applizierten Zementmaterials und die Zugabe hydrophobierender Additive zu den Zementmaterialien vor ihrer Applikation auf ein Substrat. In den meisten herkömmlichen Situationen werden hydrophobierende Additive unmittelbar vor oder während der Stufe der Applikation des Zementmaterials auf ein Substrat selbst zugegeben. Es ist jedoch bevorzugt, ein Zementmaterial bereitzustellen, in das ein hydrophobierendes Mittel oder Additiv vor Applikation auf ein Substrat eingearbeitet ist. Es ist sogar noch stärker bevorzugt, daß es in einer Stufe eingearbeitet wird, in der das Zementmaterial in einer trockenen pulverförmigen Form vorliegt.

Auf dem einschlägigen Fachgebiet wurde in einer Reihe von Patentschriften ein Verfahren beschrieben, bei dem derartige Additive einem Zementmaterial zugesetzt werden können. Diese Additive werden jedoch üblicherweise zu einem Zeitpunkt zugegeben, an dem das Zementmaterial unmittelbar vor Applikation des Zementmaterials auf ein Substrat befeuchtet wurde. Ein möglicher Grund für diesen Ansatz liegt in der Tatsache, daß das Additiv häufig mit dem Zementmaterial in trockenem Zustand nicht bereitwillig mischbar ist oder selbst wenn es mit dem Zementmaterial mischbar ist, nicht lagerstabil ist, wenn es mit trockenem Zementmaterial unter normalen Lagerbedingungen vermischt ist.

In der GB-2 043 047 A ist beispielsweise ein Verfahren zur Herstellung eines dampfgehärteten Gasbetons mit hydrophoben Eigenschaften beschrieben, bei dem eine wäßrige schäumbare und verfestigbare Aufschlammung hergestellt wird, der unmittelbar oder kurz vor einem Vergießen der Aufschlammung ein Siliconöl in bestimmten Mengen zugesetzt wird. In bevorzugter Weise wird das Siliconöl als wäßrige Emulsion bereitgestellt. Ein ähnlicher Ansatz wird in der EP-0 053 223 A verwendet, wobei hydrothermal gehärtete wasserbeständige Bausteine aus hydraulischen Bindemitteln, Wasser und Additiven, die ein vorzugsweise in Form einer wäßrigen Emulsion unmittelbar vor den Stufen Ausformen und Dampfhärten des Produkts zugesetztes Organopolysiloxan umfassen, hergestellt werden.

Eine weitere Entwicklung wurde in der EP-0 228 657 A offenbart, worin eine in Wasser redispersierbare Pulverzusammensetzung offenbart ist, die ein wasserlösliches Polymer und mindestens 30 Gew.-% einer organischen Siliconverbindung enthält. Diese in Wasser dispersierbare Pulverzusammensetzung wird durch Sprühtrocknen unter Verwendung einer Emulsion oder einer Suspension der Zusammensetzung hergestellt. Es ist ausgeführt, daß die in Wasser dispersierbaren Pulver sich als Additive beispielsweise für Putz, hydraulische Bindemittel, wie Zement, Ton oder Pigment, und in in Wasser verdünnter Form, um Schüttgut wasserabweisend zu machen, eignen. In der obigen Patentschrift wird ausgeführt, daß das siliconhaltige, in Wasser redispersierbar Pulver in trockener Form mit anderen Pulvern vor einer

Versendung zum Endverbraucher vermischst werden kann. Eine der Anwendungen dieser in Wasser dispergierbaren Pulver besteht darin, ein Material hydrophob zu machen.

Obwohl der Stand der Technik geeignete Wege vorgeschlagen hat, um Zementmaterialien oder andere Materialien hydrophob zu machen, besteht immer noch der Wunsch nach weiteren Verbesserungen auf diesem Fachgebiet. Wir haben nun festgestellt, daß bei Herstellung siliconhaltiger Additive auf spezielle Weise, d.h. durch Granulieren, die Hydrophobie der Zementmaterialien verbessert werden kann.

Gegenstand eines ersten Aspekts der vorliegenden Erfindung ist ein Zementmaterial in Pulverform, das Zement und eine ausreichende Menge eines granulierten hydrophobierenden Additivs umfaßt, das 5-15 Gew.-Teile einer Organopolysiloxankomponente, 10-40 Gew.-Teile eines wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Bindemittels und 50-80 Gew.-Teile Trägerteilchen umfaßt, wobei die ausreichende Menge 0,01-5 Gew.-% Organopolysiloxankomponente, bezogen auf das Gewicht des Zements, liefert.

Die Organopolysiloxankomponente, die als Bestandteil für das granuliert, hydrophobierende Additiv verwendet werden kann, kann aus beliebigen bekannten Organopolysiloxanmaterialien, d.h. Materialien auf der Basis einer Si-O-Si-Polymerkette, die gegebenenfalls monofunktionelle, difunktionelle, trifunktionelle und/oder tetrafunktionelle Siliconeinheiten umfassen können (viele sind im Handel erhältlich), ausgewählt sein. Vorzugsweise handelt es sich bei der Mehrzahl der Siloxaneinheiten um difunktionelle Materialien der allgemeinen Formel $R_2SiO_{2/2}$, worin jeder Rest R unabhängig voneinander für eine organische Komponente oder einen Hydroxylsubstituenten oder Halogensubstituenten steht. Vorzugsweise ist der Rest R aus Hydroxylgruppen, Alkylgruppen, Alkenylgruppen, Arylgruppen, Alkylarylgruppen, Arylalkylgruppen, Alkoxygruppen oder Aryloxygruppen ausgewählt. In stärker bevorzugter Weise handelt es sich bei einem merklichen Teil, in am stärksten bevorzugter Weise bei mindestens 80% der Substituenten R um Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatom(en). in am stärksten bevorzugter Weise um Methyl- oder Ethylgruppen.

Obwohl es bevorzugt ist, daß der Großteil der Siloxaneinheiten difunktionelle Siloxaneinheiten sind, können auch andere Einheiten, beispielsweise trifunktionelle oder tetrafunktionelle Einheiten, vorhanden sein, die bedingen würden, daß die Polymerkette eine bestimmte Anzahl von Verzweigungen aufweist. Obwohl harzartige Siloxanmaterialien auch möglich wären, ist es bevorzugt, daß die trifunktionellen oder tetrafunktionellen Siloxaneinheiten 10% der Gesamtzahl der Einheiten nicht übersteigen sollten, so daß die Anzahl von Verzweigungen, die auf Polymerniveau auftreten, beschränkt ist. In stärker bevorzugter Weise sollten nicht mehr als etwa 1% Siloxaneinheiten, die eine Verzweigung verursachen, in dem Polymer vorhanden sein. Neben den potentiellen Verzweigungseinheiten ist auch eine Anzahl von monofunktionellen Siloxaneinheiten vorhanden. Diese werden als endüberkappende oder endblockierende Einheiten für das Polymer verwendet und besitzen vorzugsweise die Formel $-O_{1/2}SiR_3$, worin R die oben angegebene Bedeutung besitzt, vorzugsweise jedoch für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, in am stärksten bevorzugter Weise für Methyl oder Ethyl steht.

Die Gesamtzahl der Siloxaneinheiten ist vorzugsweise eine derartige, daß das Organopolysiloxanmaterial bei 25°C eine Viskosität von 50 bis maximal etwa 60.000 mm²/s aufweist. In stärker bevorzugter Weise sollte die Viskosität des Siloxans etwa 5000 mm²/s bei 25°C nicht übersteigen. Die stärker bevorzugten Organopolysiloxanmaterialien besitzen die folgende allgemeine Formel



worin R die oben angegebene Bedeutung besitzt, R' für eine Kohlenwasserstoffgruppe oder eine substituierte Kohlenwasserstoffgruppe, beispielsweise eine amino- oder epoxysubstituierte Kohlenwasserstoffgruppe, steht, R'' eine Organopolysiloxankette der Formel O-[R'₂SiO]_x-SiR'₂R bedeutet, a für eine ganze Zahl steht, b, c und x 0 oder ganze Zahlen bedeuten, wobei b+c nicht mehr als 5% der Gesamtsumme aus a+b+c+x ausmacht. In am stärksten bevorzugter Weise handelt es sich bei mindestens 80% aller Gruppen R' um Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en), beispielsweise Methyl, Ethyl oder Isopropyl.

Der zweite essentielle Bestandteil des granulierten hydrophobierenden Additivs ist ein wasserlösliches oder in Wasser dispergierbares Bindemittelmaterial. Derartige Materialien sind in der Literatur bekannt und wurden in einer Reihe von Publikationen beschrieben. Bei ihnen handelt es sich vorzugsweise um Materialien, die bei Raumtemperatur, d.h. von 20-25°C, eine wachsartige, hochviskose oder feste Konsistenz aufweisen und einen Schmelzpunkt von 25-150°C besitzen. Beispiele für geeignete wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Bindemittelmaterialien umfassen Polyvinylalkohole, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyoxyethylenwachse und andere filmbildende Polymere. Vorzugsweise ist das Bindemittelmaterial tatsächlich wasserlöslich. In am stärksten bevorzugter Weise sollte die Wasserlöslichkeit des Bindemittelmaterials eine derartige sein, daß diese das Hydratationsverfahren des Zementmaterials bei Zugabe von Wasser vor Applikation oder Verwendung desselben nicht stört.

Der dritte essentielle Bestandteil des granulierten hydrophobierenden Additivs sind Trägerteilchen. Trägerteilchen können wasserlösliche, wasserunlösliche oder in Wasser dispergierbare Materialien sein. Geeignete Beispiele für Trägerteilchen umfassen Stärke, native Stärke, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Zement, Sand, Siliciumdioxid, Flugasche, Alumosilicate, Tonmaterialien, Kalk, Calciumcarbonate, Polystyrolperlen und Polyacrylatperlen. Vorzugsweise besitzen die Trägerteilchen einen Durchmesser von 10 bis 5000 µm, in stärker bevorzugter Weise einen Durchmesser von 15 bis 1000 µm und in am stärksten bevorzugter Weise einen Durchmesser von 20 bis 100 µm. Obwohl es auf der einen Seite bevorzugt ist, Materialien zu verwenden, die eine geeignete Rolle in Zementzusammensetzungen per se erfüllen, wurde festgestellt, daß wasserlösliche Trägerteilchen besonders interessante Wirkungen aufweisen, selbst wenn sie nicht per se aktive Materialien in Zementzusammensetzungen sind.

Vorzugsweise umfaßt das granuliert hydrophobierende Additiv 5 bis 15, in stärker bevorzugter Weise 10-15 Gew.-% der Organopolysiloxankomponente, 10 bis 40, in stärker bevorzugter Weise 15 bis 30 Gew.-% Bindemittel und 50 bis 80, in stärker bevorzugter Weise 55 bis 75 Gew.-% Träger. Ferner ist es bevorzugt, daß die Organopolysiloxankomponente und die Bindemittelkomponente zusammen 20 bis 45 Gew.-% des Gesamtgewichts des hydrophobierenden Additivs ausmachen. Ferner ist es

bevorzugt, daß das Gew.-Verhältnis Trägerteilchen zu Gesamtgewicht aus Bindemittel- und Organopolysiloxankomponenten in einem Bereich von 3/2 bis 9/1, in stärker bevorzugter Weise in einem Bereich von 7/3 bis 4/1 liegt und daß das Gew.-Verhältnis Bindemittelkomponente zu Organopolysiloxankomponente größer als 1/1 ist, in stärker bevorzugter Weise in einem Bereich von bis zu 4/1, in am stärksten bevorzugter Weise in einem Bereich von 2/1 bis 3/1 liegt.

Obwohl es bevorzugt ist, daß die granulierten hydrophobierenden Additive lediglich aus dem Organopolysiloxan, dem Bindemittel und der Trägerkomponente bestehen, können ferner weitere Bestandteile enthalten sein. Optionale weitere Bestandteile können organische hydrophobierende Mittel, Viskositätsmodifizierungsmittel, grenzflächenaktive Mittel, Pigmente, Farbstoffe, Konservierungsmittel, Gelbildner, pH-Modifizierungsmittel, Pufferstoffe, Beschleuniger, Verzögerer, Luftmitschleppmittel und Füllstoffe, beispielsweise Siliciumdioxid und Titandioxid, umfassen. Es ist jedoch bevorzugt, daß die optionalen Bestandteile nicht mehr als 5 Gew.-% des Gesamtgewichts des Additivs ausmachen.

Die in den Zementmaterialien gemäß der vorliegenden Erfindung vorhandene Menge an granuliertem hydrophobierenden Additiv ist eine derartige, daß 0,01 bis 5 Gew.-% der Organopolysiloxankomponente, bezogen auf den Zement, vorhanden sind. In stärker bevorzugter Weise beträgt die Menge an vorhandenem Organopolysiloxanmaterial 0,01 bis 2 Gew.-%, in am stärksten bevorzugter Weise 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge des vorhandenen Zements. Für die bevorzugten hydrophobierenden Additive bedeutet dies, daß das Additiv in Mengen von 0,06 bis 40 Gew.-% der Zementmenge oder von 0,025 bis 16 Gew.-%, bezogen auf das Sand/Zement-Gemisch, wobei das Sand/Zement-Gew.-Verhältnis 1,5/1 beträgt, vorhanden ist.

Es ist essentiell, daß das hydrophobierende Additiv granuliert ist, d.h. daß es im Rahmen eines Granulierverfahrens hergestellt wurde. In einem Granulierverfahren werden die Organopolysiloxankomponente und das wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Bindemittel in flüssiger Form auf Trägerteilchen abgeschieden, so daß ein rieselfähiges Pulver erhalten wird. Das Granulierverfahren wurde in einer Reihe von Patentschriften, einschließlich der EP-0 496 510 A beschrieben und wird im folgenden detailliert erläutert.

Das Granulierverfahren, nach dem die hydrophobierenden Additive hergestellt werden, umfaßt die folgenden Stufen: Sofern notwendig entweder getrenntes Erwärmen der Organopolysiloxankomponente und/oder des Bindemittels oder Erwärmen der beiden im Gemisch, um ein flüssiges Material zu erhalten, beispielsweise in Form einer fließfähigen Aufschlämmung, die anschließend auf den Trägerteilchen, beispielsweise in einem Wirbelbett, abgeschieden wird, wodurch die Organopolysiloxankomponente und das Bindemittel im Gemisch, beispielsweise durch Kühlen oder durch Verdampfen des Lösungsmittels, auf den Trägerteilchen verfestigt werden und ein rieselfähiges Pulver bilden. Verfahren zum Granulieren derartiger Additive wurden in einer Reihe von Publikationen, beispielsweise in GB-1 407 997 A, EP-0 210 721 A und EP-0 496 510 A beschrieben. Das granuliert hydrophobierende Additiv kann anschließend in das

Zementpulvermaterial eingemischt werden und bildet eine stabile trockene Zusammensetzung, die in einfacher Weise in dieser Form gelagert oder transportiert werden kann.

Das Granuliertverfahren gewährleistet, daß das Organopolysiloxan und das Bindemittelmaterial in ihrer flüssigen Phase in Berührung gebracht werden und ein Gemisch aus dem Organopolysiloxan und dem Bindemittel auf dem Träger abgeschieden wird. Es ist möglich, ein Gemisch aus dem Bindemittel und der Organopolysiloxankomponente im Vorhinein, beispielsweise durch bloßes Vermischen der Materialien oder durch Herbeiführen eines Vermischens derselben in Gegenwart von Hilfsstoffen, beispielsweise stabilisierenden Mitteln oder Lösungsmitteln, herzustellen. Erfindungsgemäß gehört die Bildung oder Verwendung eines wäßrigen Gemischs oder einer wäßrigen Emulsion bei der Herstellung des granulierten Additivs jedoch nicht zu einem Granuliertverfahren, da der Anschein besteht, daß die Wirksamkeit einer hydrophobierenden Wirkung in der Endapplikation verringert wird. Herkömmliche Maßnahmen zur Herstellung von Pulvern sind besonders günstig, beispielsweise ein Granulieren und ein Wirbelbettbeschichten, die beide unter die Definition Granulieren gemäß der hier benutzten Verwendung fallen. Beispielsweise können das Bindemittelmaterial in flüssiger Form (beispielsweise - falls notwendig - erreicht durch Erwärmen des Materials) und das Organopolysiloxan in flüssiger Form (- falls notwendig - durch Vermischen mit einer kleinen Menge Lösungsmittel) in einen Turm eingeleitet und dazu gebracht werden, das hydrophobierende Additiv durch Abscheiden eines Gemisches aus dem Organopolysiloxanmaterial und dem Bindemittelmaterial auf den Trägerteilchen, beispielsweise nativer Stärke, zu bilden.

Bei einem Verfahren werden das Organopolysiloxan- und das Bindemittelmaterial gleichzeitig auf ein Wirbelbett aufgesprüht. Beim Aufsprühen werden kleine flüssige Tröpfchen gebildet, die das Organopolysiloxan und das Bindemittelmaterial enthalten. Die Tröpfchen werden üblicherweise erwärmt, da das Bindemittelmaterial in flüssiger Form vorliegen soll. Die Tröpfchen werden anschließend auf ihrem Weg auf das Bett abgekühlt. Somit verfestigen sie sich unter Bildung eines teilchenförmigen, feinteiligen hydrophobierenden Additivs, das anschließend auf den Trägerteilchen abgeschieden wird. Die Organopolysiloxankomponente und die Bindemittelkomponente können vor einem Aufsprühen vermischt werden oder sie können durch Inberührunggelangen der versprühten flüssigen Tröpfchen beider Materialien, beispielsweise durch Versprühen der Materialien aus getrennten Düsen, vermischt werden. Eine Verfestigung der Tröpfchen, die dann beide Materialien in flüssiger Form enthalten, kann beispielsweise durch Verwendung eines Gegenstroms aus Kaltluft, wodurch die Temperatur der Tröpfchen rascher verringert wird, bewerkstelligt werden. Andererseits kann eine Verfestigung durch Verwendung eines Gegenstroms aus Luft, um eine Verdampfung jeglichen vorhandenen Lösungsmittels zu unterstützen, bewerkstelligt werden. Weitere Wege zur Herbeiführung einer Verfestigung sind dem Fachmann auf dem einschlägigen Fachgebiet bekannt. Die gesamte Verfestigung erfolgt vorzugsweise nicht vor einem Zeitpunkt, bei dem die Abscheidung des Gemisches auf den Trägerteilchen stattfindet. Das feinteilige granuliert hydrophobierende Additiv wird anschließend am Boden des Turms gesammelt.

Bei einem weiteren Verfahren werden das Organopolysiloxanmaterial und das Bindemittelmaterial gleichzeitig in einen Trommelmischer, der den Träger enthält, eingesprüht. Beim Sprühen werden kleine flüssige Tröpfchen gebildet, die das Organopolysiloxanmaterial und das Bindemittelmaterial enthalten. Die Tröpfchen kühlen sich teilweise bei Kontakt mit den Trägerteilchen ab. Nachdem das Vermischen vollständig durchgeführt wurde, werden die teilweise abgekühlten Teilchen in ein Wirbelbett überführt, wo ein Kühlen mit Umgebungsluft vollständig durchgeführt wird. Die feinteiligen Teilchen des granulierten hydrophobierenden Additivs werden anschließend direkt aus dem Wirbelbett herausgesammelt. Optional können die Teilchen des weiteren durch Sieben unter Erhalt von Teilchen eines hydrophobierenden Additivs, die im wesentlichen keinerlei zu kleines oder zu großes Material enthalten, klassiert werden. Eine typische Vorrichtung, die sich für das erfindungsgemäße Verfahren eignet, ist der Eirich®-Pfannengranulator, der Schugi®-Mischer, der Paxeson-Kelly®-Zweikernmischer, der Lödige®-Pflugscharmischer oder einer der zahlreichen Typen von Wirbelbettvorrichtungen, beispielsweise ein Aeromatic®-Wirbelbettgranulator.

Gegenstand eines zweiten Aspekts der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren, um einem Zementmaterial hydrophobierenden Charakter zu verleihen, indem in das Zementmaterial ein hydrophobierendes Additiv gemäß der obigen Beschreibung eingemischt wird. Das Vermischen kann auf mechanischem Wege oder unter Verwendung eines beliebigen anderen geeigneten, auf dem einschlägigen Fachgebiet bekannten Verfahrens erfolgen.

Es war überraschend festzustellen, daß das Zementmaterial gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung in den meisten Fällen einen größeren hydrophobierenden Wirkungsgrad aufweist als er bei den Materialien des Standes der Technik festgestellt wird, sogar in manchen Fällen, wenn die Zugabemenge des hydrophobierenden Additivs geringer ist als beim Stand der Technik.

In noch überraschenderer Weise wurde festgestellt, daß in den meisten Fällen die hydrophobe Natur des Zementmaterials bei Applikation auf ein Substrat nach Vermischen mit Wasser bei einer nachfolgenden Benetzung des applizierten Zementmaterials zunahm, insbesondere wenn das Bindemittelmaterial und das Trägermaterial beide wasserlösliche Materialien sind. Dies ist besonders vorteilhaft, da die Industrie es bevorzugt, ein Material zu haben, das während der Applikation ziemlich hydrophil ist, da es sich hierdurch in einfacher Weise mit dem Wasser vor Applikation mischen läßt und ein hydrophober Charakter über die Zeit hinweg entwickelt wird. Dies würde das Verfahren verbessern, bei dem beispielsweise das Auftragen weiterer Schichten von Zementmaterialien auf eine zuvor applizierte Schicht wünschenswert ist, beispielsweise im Fall der Herstellung von Zement.

Zementmaterialien gemäß des ersten Aspekts der vorliegenden Erfindung können ferner weitere Bestandteile umfassen. Diese weiteren Bestandteile können Sand, Füllstoffe und andere herkömmlicherweise in Zementmaterialien enthaltene Materialien umfassen, beispielsweise Kalk, Aggregat, Beschleuniger, Luftmitschleppmittel, Verzögerer und pozzolanartige Materialien.

Im folgenden wird eine Reihe von Beispielen angegeben, die die vorliegende Erfindung veranschaulichen. Alle Teile und Prozente sind - sofern nicht anders angegeben - auf das Gewicht bezogen.

Beispiele 1-11

Herstellung eines granulierten hydrophobierenden Additivs

60 Teile eines wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Wachses A wurden in einem Becherglas bei einer Temperatur von 75°C aufgeschmolzen. Unter Rühren wurden 40 Teile eines Polydimethylsiloxans B zugegeben, bis das Gemisch homogen war. Dieses Gemisch wurde anschließend auf 150 Teile eines Trägers C gegossen und mit diesem vermischt, bis ein rieselfähiges Pulver mit einem Polydimethylsiloxangehalt von 12 Gew.-% erhalten wurde. Das Wachs A wurde aus Emulan® OFA (wobei es sich vermutlich um ein 80/20-Gemisch aus einem Ethoxylatwachs und einer Carbonsäure in einem Verhältnis von 2/3 handelt) (Wachs A1), Lutensol® at80 (bei dem es sich um ein Ethoxylatwachs handelt) (Wachs A2) und einem Polyethylenglycol mit einem Molekulargewicht von etwa 4000 (Wachs A3) ausgewählt. Das Polydimethylsiloxan B wurde aus einem trimethylsiloxanendblockierten Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von etwa 350 mm²/s bei 25°C (Siloxan B1), einem trimethylsiloxanendblockierten Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von etwa 5000 mm²/s bei 25°C (Siloxan B2), einem verzweigten Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von etwa 20.000 mm²/s bei 25°C (Siloxan B3) und einem silanolendblockierten Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von etwa 100 mm²/s bei 25°C (Siloxan B4) ausgewählt. Der Träger C wurde aus einem als Wessalith® P verkauften Zeolith (Träger C1), nativer Maisstärke (Träger C2), Calciumcarbonat (Träger C3), Sand (Träger C4), Portlandzement (Träger C5) und Calciumcarbonat (Träger C6) ausgewählt. Die Details sind in der folgenden Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Beispieladditiv	Wachs	Siloxan	Träger
1	A1	B1	C1
2	A1	B3	C2
3	A1	B3	C2
4	A1	B1	C3
5	A1	B1	C4
6	A1	B1	C5
7	A1	B4	C6
8	A2	B1	C6
9	A3	B1	C6
10	A1	B2	C6
11	A1	B4	C6

Herstellung der Zementmaterialien

Ein Gemisch aus Sand und Zement in einem Gew.-Verhältnis von 1,5/1 wurde mit Wasser und einer ausreichenden Menge des erhaltenen Pulveradditivs vermischt, um eine Polydimethylsiloxanmenge gemäß Angabe in Tabelle 2 (sie liegt in einem Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Zements) zu erhalten. Das Gew.-Verhältnis Wasser/Zement betrug 0,68/1. Dieses Gemisch wurde anschließend zu einer Reihe von Teststücken einer Größe von 100 x 100 x 25 mm ausgeformt. Wenn die Teststücke nach 24 h in der Form aus der Form entfernt wurden, wurden sie alle eine weitere Zeitdauer von 7 bis 31 Tagen bei Raumtemperatur unter Atmosphärenbedingungen verfestigen gelassen. Danach wurden sie, wie im folgenden angegeben, Tests unterzogen.

Vergleichsbeispiele 1-4

Blöcke aus Zementmaterialien wurden gemäß den obigen Ausführungen unter Durchführung der folgenden Abänderungen hergestellt:

1. für Vergleichsbeispiel 1 (C1): In den Block wurde kein hydrophobierendes Additiv eingearbeitet.
2. für Vergleichsbeispiel 2 (C2): Es wurde lediglich der Calciumhydroxidträger des hydrophobierenden Additivs von Beispiel 10 in derselben Menge wie bei den mit dem Additiv von Beispiel 10 hergestellten Blöcken eingearbeitet.
3. für Vergleichsbeispiel 3 (C3): Es wurde eine 35%ige wäßrige Emulsion eines trimethylsiloxanendblockierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 350 mm²/s bei 25°C in das Sand/Zement-Gemisch eingetragen, um 0,1 bis 0,3 Gew.-% Siloxan, bezogen auf das Zementgewicht, zu erhalten. Das Eintragen erfolgte durch bloßes Einmischen der Emulsion in das Gemisch aus Sand und Zement.
4. für Vergleichsbeispiel 4 (C4): Es wurde ein hydrophobierendes Additiv gemäß obigem Beispiel 2 verwendet, mit der Ausnahme, daß anstelle des wasserlöslichen Wachses Stearylalkohol, der wasserunlöslich ist, verwendet wurde.

Testverfahren der Beispielmaterialien

Für alle Beispiele und Vergleichsbeispiele ist die Polydimethylsiloxanmenge in der folgenden Tabelle 2 in Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Zements für jeden hergestellten Testblock, angegeben.

Tabelle 2

TESTBLOCK	BEISPIELADDITIV	% SILOXAN
1	1	0,5
2	2	0,1
3	2	0,25
4	2	0,5
5	2	1
6	2	2
7	3	0,5
8	4	0,5
9	5	0,5
10	6	0,5
11	7	0,5
12	8	0,5
13	9	0,5
14	10	0,5
15	11	0,125
16	11	0,25
17	11	0,5
18	11	0,75
19	11	0,875
20	11	1
21	C1	0
22	C2	0
23	C3	0,1
24	C3	0,2
25	C3	0,3
26	C4	0,5

Einige der Testblöcke wurden nach einer anfänglichen Zeitdauer der Verfestigung bei Umgebungsbedingungen (angegeben in Tabelle 3 als Zeit A) in Wasser eingetaucht. Die Eintauchdauer ist als Zeit B angegeben und schwankte zwischen 15 min und 24 h. Die absorbierte Wassermenge wurde durch Wiegen des Testblocks nach der Eintauchdauer und Abziehen des Gewichts vor der Eintauchdauer gemessen. Die Details sind in der folgenden Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Testblock	Zeit A	Zeit B	Absorbierte Wassermenge
1	10 Tage	2 h	9 g
1	17 Tage	2 h	10 g
1	31 Tage	2 h	10 g
7	7 Tage	24 h	9,5 g
8	7 Tage	2 h	6 g
9	7 Tage	2 h	8 g
10	7 Tage	2 h	9 g
11	7 Tage	2 h	3 g
12	7 Tage	2 h	34
17	7 Tage	24 h	7,6
21	10 Tage	2 h	40
21	7 Tage	24 h	33,4
22	7 Tage	24 h	38,2
25	7 Tage	24 h	43,8
26	7 Tage	15 min	43
26	14 Tage	15 min	45,5
26	28 Tage	15 min	48,5
26	7 Tage	2 h	57,5
26	14 Tage	2 h	62
26	28 Tage	2 h	63,5

Einige der Testblöcke wurden ferner einem wiederholten Benetzen unterzogen, wobei das erste Benetzen nach der Zeitdauer A erfolgte und die Wiederholung der Benetzung 7 Tage nach dem ersten Benetzen erfolgte, wobei man den Block bei Umgebungstemperatur trocknen gelassen hatte. Diese Wiederholungsbenetzungen sind als R1, R2 und R3 für die erste, zweite bzw. dritte Wiederholung angegeben. Die Blöcke wurden eine unterschiedliche Zeitdauer (Zeit B) gemäß Angaben in der folgenden Tabelle 4 in Wasser eingetaucht.

Tabelle 4

Testblock	Zeit A	Zeit B	Wiederholung	Absorbierte Wassermenge
2	7 Tage	15 min		18,1 g

19.01.01

11

0 811 584

2	7 Tage	15 min	R1	4,2 g
2	7 Tage	15 min	R2	6,1 g
2	7 Tage	15 min	R3	4,5 g
2	7 Tage	2 h		31,4 g
2	7 Tage	2 h	R1	14 g
2	7 Tage	2 h	R2	17,3 g
2	7 Tage	2 h	R3	12,8 g
2	7 Tage	2 h		12,3 g
3	7 Tage	15 min		1,7 g
3	7 Tage	15 min	R1	2,2 g
3	7 Tage	15 min	R2	2,1 g
3	7 Tage	15 min	R3	23,5 g
3	7 Tage	2 h		5,1 g
3	7 Tage	2 h	R1	8,1 g
3	7 Tage	2 h	R2	5,3 g
3	7 Tage	2 h	R3	9,3 g
4	7 Tage	15 min		3 g
4	7 Tage	15 min	R1	2 g
4	7 Tage	15 min	R2	2,4 g
4	7 Tage	15 min	R3	15,8 g
4	7 Tage	2 h		8,8 g
4	7 Tage	2 h	R1	3,5 g
4	7 Tage	2 h	R2	3,7 g
4	7 Tage	2 h	R3	5 g
4	14 Tage	15 min		2,4 g
4	14 Tage	15 min	R1	2,4 g
4	14 Tage	15 min	R2	12,4 g
4	14 Tage	2 h		2,9 g
4	14 Tage	2 h	R1	3,4 g
4	14 Tage	2 h	R2	4,8 g
4	28 Tage	15 min		9,6 g
4	28 Tage	2 h		12 g
5	7 Tage	15 min		3,1 g
5	7 Tage	15 min	R1	2,6 g
5	7 Tage	15 min	R2	1,4 g
5	7 Tage	15 min	R3	

19.01.01

12

0 811 584

6	7 Tage	15 min		2,2 g
6	7 Tage	15 min	R1	2,3 g
6	7 Tage	15 min	R2	2,4 g
6	7 Tage	15 min	R3	1,6 g
7	7 Tage	2 h		20,3 g
7	7 Tage	2 h	R1	11,1 g
7	7 Tage	2 h	R2	5,2 g
7	7 Tage	2 h	R3	2,1 g
7	14 Tage	2 h		17,3 g
7	14 Tage	2 h	R1	9,8 g
7	14 Tage	2 h	R2	3,1 g
7	21 Tage	2 h		12,3 g
7	21 Tage	2 h	R1	2,9 g
7	28 Tage	2 h		13,5 g
12	7 Tage	2 h		34,6 g
12	7 Tage	2 h	R1	22,5 g
12	7 Tage	2 h	R2	14,5 g
12	7 Tage	2 h	R3	11,1 g
12	14 Tage	2 h		29,3 g
12	14 Tage	2 h	R1	15,1 g
12	14 Tage	2 h	R2	12,9 g
12	21 Tage	2 h		31,8 g
12	21 Tage	2 h	R1	17,7 g
12	28 Tage	2 h		32,1 g
15	7 Tage	2 h		13,4 g
15	7 Tage	2 h	R1	7 g
15	7 Tage	2 h	R2	8,6 g
15	7 Tage	2 h	R3	10,8 g
15	14 Tage	2 h		9,6 g
15	14 Tage	2 h	R1	3,6 g
15	21 Tage	2 h		13,8 g
15	21 Tage	2 h	R1	12,1 g
17	7 Tage	2 h		10,8 g
17	7 Tage	2 h	R1	3,4 g
17	7 Tage	2 h	R2	2,7 g

19.01.01

13

0 811 584

17	7 Tage	2 h	R3	3,1 g
17	14 Tage	2 h		8,4 g
17	14 Tage	2 h	R1	4,1 g
17	14 Tage	2 h	R2	3,7 g
17	21 Tage	2 h		4,7 g
17	21 Tage	2 h	R1	3,5 g
17	28 Tage	2 h		8,5 g
20	7 Tage	2 h		11,6 g
20	7 Tage	2 h	R1	3 g
20	7 Tage	2 h	R2	2,9 g
20	7 Tage	2 h	R3	2,8 g
20	14 Tage	2 h		5,6 g
20	14 Tage	2 h	R1	3,6 g
20	14 Tage	2 h	R2	2,8 g
20	21 Tage	2 h		7,6 g
20	21 Tage	2 h	R1	5,1 g
20	28 Tage	2 h		12,9 g
24	7 Tage	2 h		11,6 g
24	7 Tage	2 h	R1	19,7 g
24	7 Tage	2 h	R2	17,4 g
24	7 Tage	2 h	R3	17,5 g
24	14 Tage	2 h		9,4 g
24	14 Tage	2 h	R1	9,5 g
24	14 Tage	2 h	R2	10,2 g
24	21 Tage	2 h		14,2 g
24	21 Tage	2 h	R1	12,4 g
24	28 Tage	2 h		12 g

Aus den Testergebnissen ist ersichtlich, daß die Hydrophobie durch Verfestigenlassen des Zements während einer längeren Zeitdauer vor einem Testbeginn sich weiter entwickelte, da weniger Wasser absorbiert wurde. Noch auffälliger ist, daß beim Wiederbenetzen die absorbierte Wassermenge bei nachfolgenden Wiederbenetzungsvorgängen verringert wird, bis ein mehr oder weniger konstanter Level erreicht ist.

Patentansprüche

1. Zementmaterial in Pulverform, das Zement und eine ausreichende Menge eines granulierten hydrophobierenden Additivs umfaßt, das 5 bis 15 Gew.-Teile einer Organopolysiloxankomponente, 10 bis 40 Gew.-Teile eines wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Bindemittels und 50 bis 80 Gew.-Teile Trägereilchen umfaßt, wobei die ausreichende Menge 0,01 bis 5 Gew.-% der Organosiloxankomponente, bezogen auf das Gewicht des Zements, liefert.

2. Zementmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Organopolysiloxankomponente des hydrophobierenden Additivs einen Großteil difunktioneller Siloxaneinheiten der allgemeinen Formel $R_2SiO_{2/2}$ umfaßt, wobei jeder Rest R unabhängig voneinander für eine organische Komponente oder einen Hydroxylsubstituenten oder Halogensubstituenten steht und wobei trifunktionelle oder tetrafunktionelle Siloxaneinheiten in einer Menge vorhanden sind, die 10% der Gesamtzahl der Siloxaneinheiten nicht übersteigt.

3. Zementmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Organopolysiloxankomponente des hydrophobierenden Additivs eine Viskosität von 50 bis 60.000 mm²/s bei 25°C aufweist.

4. Zementmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Organopolysiloxankomponente des hydrophobierenden Additivs die folgende allgemeine Formel aufweist:



worin R die oben angegebene Bedeutung besitzt, R' für eine Kohlenwasserstoffgruppe oder eine substituierte Kohlenwasserstoffgruppe steht, R'' eine Organopolysiloxankette der Formel $-O-[R'_2SiO]_x-SiR'_2R$ bezeichnet, a für eine ganze Zahl steht, b, c und x 0 oder ganze Zahlen bedeuten, wobei b+c nicht mehr als 5% der Gesamtzahl aus a+b+c+x ist.

5. Zementmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Bindemittelmateriale des hydrophobierenden Additivs eine wachsartige, hochviskose oder feste Konsistenz bei 20-25°C aufweist und einen Schmelzpunkt von 25-150°C besitzt.

6. Zementmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittelmateriale des hydrophobierenden Additivs wasserlöslich ist.

7. Zementmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägereilchen des hydrophobierenden Additivs aus Stärke, nativer Stärke, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Zement, Sand, Siliciumdioxid, Flugasche, Alumosilicaten, Tonmaterialien, Kalk, Calciumcarbonaten, Polystyrolperlen und Polyacrylatperlen mit Durchmessern von 10 bis 5000 µm ausgewählt sind.

8. Zementmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das granuliert hydrophobierende Additiv 10-15 Gew.-% Organopolysiloxankomponente, 15-30 Gew.-% Bindemittel und 55-75 Gew.-% Träger umfaßt.

9. Zementmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Organopolysiloxankomponente und die Bindemittelkomponente des hydrophobierenden Additivs zusammen 20-45 Gew.-% des Gesamtgewichts des hydrophobierenden Additivs ausmachen, dadurch gekennzeichnet, daß das Gew.-Verhältnis Trägerteilchen zu dem Gesamtgewicht aus Bindemittelkomponente und Organopolysiloxankomponente in einem Bereich von $3/2$ bis $9/1$ liegt und dadurch gekennzeichnet, daß das Gew.-Verhältnis Bindemittelkomponente zu Organopolysiloxankomponente größer als $1/1$ ist.

10. Zementmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobierende Additiv durch Sicherstellen, daß die Organopolysiloxankomponente und das wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Bindemittel in ihrer flüssigen Form auf den Trägerteilchen abgeschieden werden und somit ein rieselfähiges festes pulverförmiges Additiv bilden, hergestellt wurde.

11. Verfahren, um einem Zementmaterial, das Zement umfaßt, einen hydrophoben Charakter zu verleihen, dadurch gekennzeichnet, daß ein granuliertes hydrophobierendes Additiv, das 5 bis 15 Gew.-Teile einer Organopolysiloxankomponente, 10 bis 40 Gew.-Teile eines wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Bindemittels und 50 bis 80 Gew.-Teile Trägerteilchen umfaßt, in einer derartigen Menge in das Zementmaterial eingemischt wird, daß 0,01-5 Gew.-% der Organosiloxankomponente, bezogen auf das Zementgewicht, erhalten werden.